

**LOW-MELTING GLASS** 5)

Patent Number: JP7126035  
Publication date: 1995-05-16  
Inventor(s): KURIYAMA NOBUYA; others: 01  
Applicant(s): CENTRAL GLASS CO LTD  
Requested Patent: ■ JP7126035 ←  
Application Number: JP19930271454 19931029  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C03C3/247; C03C4/00; C03C8/08; C03C8/24; G11B5/127  
EC Classification:  
Equivalents: JP2944387B2

**Abstract**

**PURPOSE:** To improve the adhesion, water and chemical resistances and magnetic insulating properties by mixing P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with TeO<sub>2</sub> and ZnF<sub>2</sub> and thermally melting the resultant mixture.

**CONSTITUTION:** This low-melting glass is obtained by mixing 5-60mol% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with 20-90mol% TeO<sub>2</sub>, 5-60mol% ZnF<sub>2</sub> and, as necessary, ≤10mol% TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, etc., and thermally melt the resultant mixture at 1050-1200 deg.C for 20-30min. The obtained low-melting glass has 100X10<sup>-7</sup> to 130X10<sup>-7</sup>/ deg.C thermal expansion coefficient and 300-400 deg.C yield point.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-126035

(43) 公開日 平成7年(1995)5月16日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所

C 0 3 C 3/247

4/00

8/08

8/24

G 1 1 B 5/127

V 7303-5D

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平5-271454

(22) 出願日 平成5年(1993)10月29日

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 栗山 延也

三重県松阪市大口町1510番地 セントラル

硝子株式会社硝子研究所内

(72) 発明者 森本 繁樹

三重県松阪市大口町1510番地 セントラル

硝子株式会社硝子研究所内

(74) 代理人 弁理士 坂本 栄一

(54) 【発明の名称】 低融点ガラス

(57) 【要約】

【目的】 セラミックや金属の接着・封止、特に磁気ヘッドの接着・封止に優れた特性を有する低融点ガラス、あるいは光学ガラス、音響光学ガラス、赤外透過性ガラス等にも採用できる低融点ガラスを提供する。

【構成】 mol%表示で、 $P_2O_5$  5~60、 $TeO_2$  20~90、 $ZnF_2$  5~60の範囲からなる低融点ガラス。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{mol}\%$ 表示で、 $\text{P}_2\text{O}_5$  5～60、 $\text{TeO}_2$  20～90、 $\text{ZnF}_2$  5～60の範囲からなる低融点ガラス。

【請求項2】  $\text{P}_2\text{O}_5$  10～30%、 $\text{TeO}_2$  20～70%、 $\text{ZnF}_2$  20～60%の範囲からなる請求項1記載の低融点ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は低融点ガラスにかかり、光学ガラス、音響光学ガラス、赤外透過性ガラス等として、更に金属やセラミックの接着や封止用、特に磁気ヘッ

10

## 【0002】

【従来技術とその問題点】例えば金属やセラミックの接着や封止に $\text{PbO}$ 系の低融点ガラスが広く利用されており、一例として $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系をベースとして、 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 系、 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系等のガラスはよく知られるところである。しかし $\text{PbO}$ 成分を含むため、加熱加工作業環境を悪化し、また水と接触すると $\text{Pb}$ を溶出して公害問題を誘起すること、硬度が不十分であること、耐水、耐薬品性に劣ること、被接着材料とも反応し易いこと等問題点が少なくない。

【0003】また、特開昭62-128946号には $\text{TeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{PbO}-(\text{ZnO}+\text{Li}_2\text{O})$ 系で、光学材料等に利用されるテルライトガラスが開示されている。しかし、 $\text{PbO}$ 成分を必須とするため、上記同様に $\text{Pb}$ による弊害が危惧される。

【0004】これに対し、例えば特開昭61-36135号、特開昭61-111935号には、 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 系を主体とし $\text{TeO}_2$ 等を含んだ低融点ガラスで、磁気ヘッ

30

の目的としたガラスが開示されている。しかし、耐水、耐薬品性に劣り、着色、不透明になり易く、硬度が低く、被接着材とも反応し易い等やはり問題が多い。

【0005】低融点ガラスはそれ自体低い処理温度でガラス製造できるものであり、特にセラミックや金属の接着・封止に利用される。その場合、熱膨張率が被接着材料のそれとよく適合していること、作業温度が適合していること、耐水、耐薬品性に優れること、被接着材料との相互反応がないこと、機械的強度が高いこと等が要求され、更に磁気ヘッド封着分野においては、熱膨張率の磁性材料との適合性、磁性材料との非反応性、磁気絶縁性、透視性、硬度等も重要なファクターであるが、前記公知例はこれらを満足し得ない。本発明はそれらファクターを満足する新たな低融点ガラスを提供するものであり、勿論光学ガラス、赤外透過性ガラス等としても適用できるものである。

## 【0006】

【問題点を解決するための手段】本発明は、 $\text{mol}\%$ 表示で、 $\text{P}_2\text{O}_5$  5～60、 $\text{TeO}_2$  20～90、 $\text{ZnF}_2$  5～60の範囲から

なる低融点ガラス、前記低融点ガラスにおいて、特に $\text{P}_2\text{O}_5$  10～30%、 $\text{TeO}_2$  20～70%、 $\text{ZnF}_2$  20～60%の範囲であること、から構成される。

【0007】本発明においては、光学ガラス、赤外透過性ガラス等としても好適であるが、接着・封止用ガラスとして優れた特性を有する。すなわち、適宜成分組成を選択することにより熱膨張率を $100 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下程度から $130 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 程度のものが得られるので、金属、セラミック、特に磁気ヘッド材料の熱膨張率に応じ適宜採用でき、屈伏点も300～400 $^\circ\text{C}$ 台であるので500～600 $^\circ\text{C}$ 程度で変質しないような金属、セラミック等の被接着材料を接着・封止でき、耐水性においても優れ、硬度も高く、また、磁気ヘッドの接着・封止においても磁性材料との相互反応がなく、磁氣的絶縁性に優れる等、各種金属、セラミック等の接着は勿論、特に磁気ヘッド封着用に適した諸特性を備えるものである。

【0008】本成分系において、 $\text{P}_2\text{O}_5$ は $\text{mol}\%$ で5～60%の範囲においてガラス形成が良好で安定しており、他方60%を越えるとガラスの耐水、耐薬品性を悪化させ、また5%未満であってもガラス形成を不安定にする。好適には10～30%の範囲とするものである。

20

【0009】 $\text{TeO}_2$ は同様に20～90%の範囲においてガラス形成が良好で安定しており、90%を越えるとガラス形成を不安定にし、ガラスの硬度を低下させ、20%未満では耐水性を悪化させる等不具合が生ずる。好適には20～70%の範囲とするものである。

【0010】 $\text{ZnF}_2$ は前記 $\text{P}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ 系に5～60%の範囲で導入するものであり、ガラスの耐水性を向上し、硬度を増大する等の作用を有するが、5%未満ではそれら作用が効果的でなく、60%を越えるとガラス形成を困難とし、失透を生じ易くなる。好適には20～60%の範囲とするものである。

【0011】なお、更にガラスの硬度、耐水性等を向上するために例えば $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 等を、ガラスの安定性を向上するために $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等を、熔融性の改善のために $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 等を、あるいは熱膨張率を調整するために上記成分を10%以下程度の範囲で適宜導入することができる。但し $\text{PbO}$ 等有害な成分は実質的に含まないこととする。

40

## 【0012】

【実施例】以下実施例を例示して本発明を詳述する。

【0013】〔試料調製〕 $\text{P}_2\text{O}_5$ 源としてオルトリン酸、 $\text{TeO}_2$ 源として二酸化テルル、 $\text{ZnF}_2$ 源としてフッ化亜鉛(4水塩)を使用し、各原料をガラス組成の $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{TeO}_2 \cdot \text{ZnF}_2$ の所定モル比率で混合し、アルミナ坩堝に充填後、坩堝に蓋をし、予め1050 $^\circ\text{C}$ ないし1200 $^\circ\text{C}$ の適宜温度に加熱保持した電気炉内にセットし20～30分間熔融した。得られた熔融物をいったんカーボンプレート上に流し出し、さらにこれを電気炉内で徐冷して試料を得た。

50

前記各試料のガラス組成（モル百分率）を表1に示す。

【0014】〔物性測定〕各試料を、シリカガラスを標準物質とする示差熱膨張計により、昇温速度 5℃/min の条件で熱膨張を測定し、30～300℃の平均熱膨張率、ガラス転移点、屈伏点を求めた。またビッカース微小硬\*

\*度計により硬度を測定し、95℃の蒸留水に20時間浸漬して重量減少率（耐水性）を求めた。

【0015】結果を表1に併せて示す。

【0016】

【表1】

		ガラス組成(mol%)			ガラス特性				
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TeO <sub>2</sub>	ZnF <sub>2</sub>	転移点 (℃)	屈伏点 (℃)	熱膨張率 (×10 <sup>-7</sup> /℃)	耐水性、重 量減少率(%)	硬度 (Hv)
実 施 例	1	27	53	20	365	408	114	>1	325
	2	23	47	30	371	411	107	>1	332
	3	21	39	40	363	405	113	0.03	344
	4	17	33	50	390	430	101	0.02	376
	5	13	27	60	420	448	99	0.02	389
	6	16	64	20	339	379	128	0.05	325
	7	14	56	30	344	382	125	0.02	341
	8	6	90	5	350	400	100	>1	420
	9	60	30	10	370	420	95	>>1	370
比 較 例	1	10	15	75	ガラス形成困難				
	2	3	95	2	"	"			

【0017】〔結果〕表1中実施例1～9は本発明組成範囲のもの、比較例1、2は組成範囲を外れたものを示す。

【0018】表示から明らかなとおり、本発明のものは熱膨張率が100～130×10<sup>-7</sup>/℃程度と、広い範囲で被接着金属、セラミックと適合でき、屈伏点も300℃ないし400℃台、従って作業温度も500～600℃程度と低く設定できるので多くの金属、セラミックの接着・封止用に採用でき、耐水性（重量減少率）も2%以下、殊に0.1%以下のものが得られる等非常に優れ、水へのPb溶出も皆無と公害が生ずる恐れもなく、ビッカース硬度が300～400と比較的高い硬度を有する等接着・封止用ガラスとして好適である。

【0019】なお、比較例はいずれもガラス形成が困難またはガラス化し得ないことが明白である。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、熱膨張率が100以下～130×10<sup>-7</sup>/℃程度と、広い範囲で被接着金属、セラミックと適合でき、屈伏点も300℃ないし400℃台、従って作業温度も500～600℃程度と低く設定できるので多くの金属、セラミックの接着・封止用に採用でき、耐水性に優れ、公害問題の恐れもなく、ビッカース硬度が300～400と比較的高い硬度を有する等接着・封止用ガラスとして好適であり、あるいは光学ガラス、音響光学ガラス、赤外透過性ガラス等としても採用できる。